

10/540637

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年7月15日 (15.07.2004)

PCT

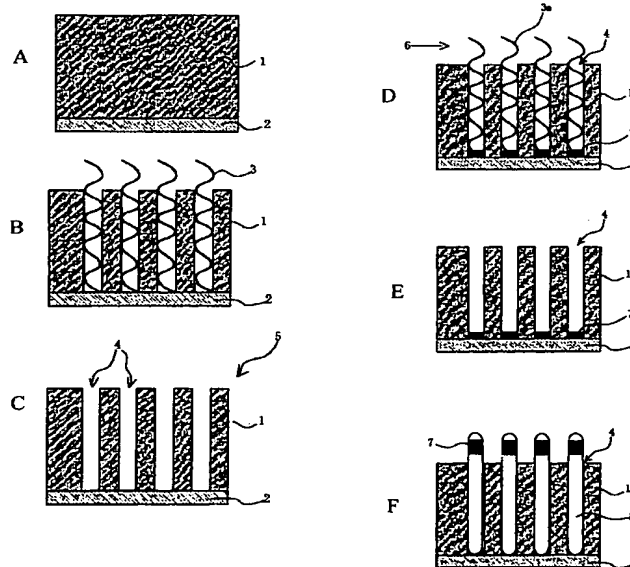
(10) 国際公開番号
WO 2004/058629 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B82B 3/00, C01B 31/02, C23C 16/44, 16/48, B01J 37/02, 37/03, 37/34, 23/74, H01J 9/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014978
- (22) 国際出願日: 2003年11月25日 (25.11.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-372277
2002年12月24日 (24.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 角野 宏治 (KADONO, Koji) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 村上 洋介 (MURAKAMI, Yosuke) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING MICRO STRUCTURE, AND METHOD OF MANUFACTURING MOLD MATERIAL

(54) 発明の名称: 微小構造体の製造方法、及び型材の製造方法



(57) Abstract: A method of manufacturing micro structures capable of forming micro holes with finer scale in an environment in which impurities is negligible and manufacturing the finer and highly crystallizable micro structures by the micro holes, and a method of manufacturing a mold material, the method of manufacturing the micro structures comprising the steps of forming the micro holes (4) by radiating a converged energy beam (3) to a substrate (1) forming the mold material (5) and making grow the micro structures (8) in the micro holes (4); the method of manufacturing the mold material comprising the step of forming the micro holes (4) by radiating the converged energy beam (3) to the substrate (1) forming the mold material (5).

[続葉有]

WO 2004/058629 A1

明 細 書

微小構造体の製造方法、及び型材の製造方法

5

技術分野

本発明は、微小構造体の製造方法、及び型材の製造方法に関するものである。

10 背景技術

ナノスケールの一次元の微小構造体は、トップダウン方式の微細加工技術の物理的限界（レーザー光等の波長限界）から将来的にエレクトロニクスデバイスのキーマテリアルとすべく、盛んに研究開発がなされている。

- 15 その代表的なものにカーボンナノチューブ（CNT）や金属ナノワイヤーがあるが、これらの材料はそのサイズゆえに取り扱いが困難であり、アセンブリやインテグレーションの問題から実用化は2010年以降と考えられている。

- 20 これらの材料に高い配向性を持たせた合成法の探索が精力的になされており、フィールドエミッションディスプレイや、メモリへの応用が期待されている。現在では、陽極酸化されたアルミナの有する細孔やゼオライト等をテンプレートとして用い、その細孔にCNTを気相成長させる手法が提案されており、これによれば、配向性の高いCNTの合成に成功した報告がある（例えば、後記の非特許文献1参照。）。

- 25 一方、試料の薄化や表面の削りだしを目的とする収束イオンビーム（FIB）を用いた材料の研削技術は、主に電子顕微鏡測定用試料の作製用

途に利用されている（例えば、後記の特許文献1参照。）。FIBは、材質を選ばずにスパッタリングできること、特定の微小領域（ビームのスポットサイズに依存）を選択的に削ることができること、化学的手法で問題となる表面の酸化がないこと、不純物の混入がないこと等の利点
5 がある。

また、最近、ガス雰囲気中でFIBを照射することにより、微小立体構造体を堆積させる方法が公開されている（例えば、後記の特許文献2参照。）。

但し、上記した従来例によるFIB使用はいずれも、単なるエネルギー照射という利用に止まるものである。
10

非特許文献1：Ung Sang Suh, Applied Physics letters 75 2047 (1999)（第2047頁左欄32行目～同頁右欄15行目）

特許文献1：特開平4-361132号公報（第2欄24行目～49行目、第1図）

15 特許文献2：特開2001-107252号公報（第4欄32行目～45行目、第1図）

しかしながら、上記したようなアルミナを陽極酸化して細孔を形成する場合は、化学的な方法を用いて細孔を形成しているため、細孔径の制御が困難であり、また化学反応時における不純物の混入も避けられない。

20 また、陽極酸化して細孔を形成し、この細孔をテンプレートとして用いて合成されたCNTの直径は、テンプレートの細孔径によって決まり、現段階では最小で80nm程度と更なる微小化が望まれている。さらに、この手法で合成されたCNTの壁面構造は結晶性が低く、バリスティック伝導等のCNTのメリットが期待できない。

25 本発明は、上述したような問題点を解決するためになされたものであって、その目的は、不純物の無視できる環境で、より微細なスケールで

細孔を作ることができ、この細孔によって、より微細で結晶性の高い微小構造体を作製することができる微小構造体の製造方法、及び型材の製造方法を提供することにある。

5 発明の開示

即ち、本発明は、型材となる基体に対して収束されたエネルギービームを照射して細孔を形成する工程と、前記細孔内に微小構造体を成長させる工程とを有する、微小構造体の製造方法に係るものである。

また、型材となる基体に対して収束されたエネルギービームを照射して細孔を形成する工程を有する、型材の製造方法に係るものである。

本発明によれば、型材となる前記基体に対して収束された前記エネルギービームを照射して前記細孔を形成する工程を有するので、従来の陽極酸化によって細孔を形成する場合は材料に限定があったのに対し、前記基体の材質を任意に選ぶことができる。また、化学的な前処理工程等を省くことが可能であり、より簡便に前記型材を作製することができる。

また、前記エネルギービームを照射し、ビームの指向性を利用して前記細孔を形成するため、化学的な研削手法と異なり電解液等からの不純物混入の恐れがなく、不純物濃度の低い前記細孔を形成することが可能となる。

また、例えば前記エネルギービームの装置の設定条件を適宜制御することにより、前記細孔、並びに前記微小構造体の直径及び長さを容易に制御することが可能となる。

また、例えば前記エネルギービームの装置の高い位置分解能により、特定の箇所に前記細孔を作製することが可能となるため、前記基体上に任意の配列パターンを有する前記細孔を容易に作製ことができ、前記微小構造体の高集積化も容易となる。

さらに、前記型材となる前記基体に対して収束された前記エネルギービームを照射して前記細孔を形成する工程と、前記細孔内に微小構造体を成長させる工程とを有するので、得られる前記微小構造体の壁面構造は結晶性が高い。

- 5 従って、本発明の微小構造体の製造方法、及び型材の製造方法は、例えばナノスケールの前記微小構造体の高品質合成及びそのアセンブリに大変有効な技術であり、フィールドエミッションディスプレイや高密度メモリ装置を始めとしたエレクトロニクスデバイスへの応用が可能である。

10

図面の簡単な説明

図1 A～1 Fは、本発明の実施の形態による微小構造体の製造方法（型材の製造方法）の一例の概略断面図である。

- 15 図2は、型材の製造方法（微小構造体の製造方法）によって作製された型材のSEM写真である。

図3 Aは、型材の製造方法（微小構造体の製造方法）によって作製された他の型材のSEM写真（深さ2 μm ）であり、図3 Bは、型材の製造方法（微小構造体の製造方法）によって作製された他の型材のSEM写真（深さ1 μm ）である。

- 20 図4 Aは、型材の製造方法（微小構造体の製造方法）によって作製された更に他の型材のSEM写真（深さ0.5 μm ）であり、図4 Bは、型材の製造方法（微小構造体の製造方法）によって作製された更に他の型材のSEM写真（深さ0.5 μm 拡大図）である。

- 25 図5は、微小構造体の製造方法によって得られた微小構造体を用いて構成されてなる電子放出源の概略断面図である。

図6は、微小構造体を用いて構成されてなる電子放出源を用いたディ

スプレイ装置の概略斜視図である。

図 7 は、微小構造体の製造方法によって得られた微小構造体の概略図である。

図 8 A は、本発明の実施例による微小構造体の製造方法によって得られた微小構造体を用いて構成した磁気ランダムアクセスメモリ装置のメモリ素子部の概略一部破断断面図であり、図 8 B は、単一のメモリーセルの模式図である。

発明を実施するための最良の形態

10 本発明において、前記エネルギービームとして、イオンビーム、電子線又はレーザー光を用いることが望ましく、特に前記イオンビームを用いることが好ましい。

前記イオンビームを用いて前記細孔を形成する場合、例えば前記イオンビームのイオン種、加速電圧、放出電流、レンズ性能、スポットサイズ
15 ズ（目的とする前記細孔の直径）、照射位置等を適宜制御することにより、直径、深さ及び孔間隔がナノスケールで制御されたより微細な前記細孔を、前記基体に垂直な配向を持たせて、より一層容易に形成することができる。

また、前記エネルギービームとして前記イオンビームを用い、このイオンビームの物理的な加工によって前記細孔を形成すれば、従来の陽極酸化によって細孔を形成する場合は材料に限定があったのに対し、前記
20 基体の材質を任意に選ぶことができる。また、化学的な前処理工程等を省くことが可能であり、より簡便に前記型材を作製することができる。

また、前記イオンビームによる物理的な加工によって前記細孔を形成
25 するので、化学的な研削手法と異なり電解液等からの不純物混入の恐れがなく、不純物濃度の低い前記細孔を形成することが可能となる。

さらに、前記イオンビームの装置の高い位置分解能により、特定の箇所
所に前記細孔を作製することが可能となるため、前記基体上に任意の配
列パターンを有する前記細孔を容易に作製することができ、前記微小構
造体の高集積化も容易となる。

- 5 ここで、前記イオンビームとしては、陽イオンとなるものであればよ
く、例えば Ga^+ 、 Si^+ 、 Si^{++} 、 Be^+ 、 Be^{++} 、 Au^+ 、 Au^{++} 等の金属
イオン、或いは H^+ 、 He^+ 等の気体イオンを用いることができる。

- 例えば、前記イオンビームの照射位置を $\pm 5 \text{ nm}$ 以下の誤差で制御す
ることが好ましい。従来の陽極酸化によってアルミナ上に細孔を形成す
10 る場合は、細孔径に均一性を持たせるのが困難であったのに対し、本発
明に基づく製造方法によれば、例えば前記細孔を 100 nm の間隔であ
りかつ任意の配列パターンを有し、均一に形成することができる。

- なお、前記イオンビーム等の前記エネルギービームを用いることによ
り、直径 100 nm 以下、更には 20 nm 以下に前記細孔を形成すること
15 ができる。前記細孔の深さは、数 μm の深さ位置まで形成することが
できる。

- 本発明に基づく微小構造体の製造方法において、前記微小構造体を気
相、液相若しくは固相で成長させることが好ましく、例えば、前記微小
構造体としてカーボンナノチューブ、金属ナノワイヤー等の1次元微小
20 構造体を成長させることができる。

例えば、前記1次元微小構造体として前記カーボンナノチューブを成
長させる場合、前記細孔を形成した後、前記細孔の底部に触媒物質を付
着させ、この触媒物質から前記1次元微小構造体としての前記カーボン
ナノチューブを成長させることが望ましい。

- 25 より具体的には、前記細孔を形成した後、収束された前記イオンビー
ム等の前記エネルギービームを触媒原料ガス雰囲気中で前記細孔に照射

して、前記細孔の底部に前記触媒物質を沈殿させ、この触媒物質から前記 1 次元微小構造体としての前記カーボンナノチューブを成長させることが好ましい。

前記触媒原料ガスとしては、鉄、ニッケル、コバルト、タングステン、
5 モリブデン、金等の金属ガスを用いることができ、特に、前記金属ガスとして、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 WF_6 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Au}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ を用いることが好ましい。

上述したように、前記細孔を形成した後、収束された前記イオンビーム等の前記エネルギービームを触媒原料ガス雰囲気中で前記細孔に照射
10 すれば、前記エネルギービームによって微小に形成された前記細孔の径を大きくすることなく、前記細孔の底部に前記触媒物質を容易にかつ効率的に沈殿させることができる。

また、前記型材となる前記基体に対して収束された前記イオンビーム等の前記エネルギービームを照射して前記細孔を形成し、前記細孔の底
15 部に前記触媒物質を付着させ、この触媒物質から前記微小構造体としての前記カーボンナノチューブを成長させるので、不純物が混入しておらず、結晶性の高い壁面構造を有する前記カーボンナノチューブを得ることができる。

以下、図面を参照しながら本発明に基づく製造方法の一例をより具体的に説明する。
20

まず、図 1 A に示すように、例えばアルミニウム片よりなる基体 1 を導電性ペースト 2 で固定する。

次に、図 1 B に示すように、この基体 1 に対して、例えば Ga^+ ビーム等のエネルギービーム 3 を照射する。これによって、図 1 C に示すよう
25 に、径、間隔及び深さが均一でありかつ任意の配列パターンからなる細孔 4 を有する型材 5 を形成することができる。なお、本発明に基づく製

造方法によれば、細孔密度の向上を図ることもできる。

なお、図 2 ～ 図 4 A、4 B は、前記基体に前記エネルギービームを照射して、前記細孔を形成した状態の SEM 写真である。

次に、図 1 D に示すように、例えば $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ガス等の触媒原料ガス 6 を供給しながら、例えばイオンビーム等のエネルギービーム 3 a を照射する。このイオンビーム 3 a の照射によって、各細孔 4 の底部に例えば Ni 微粒子からなる触媒物質 7 を沈殿させることができる(図 1 E)。

上記のようにして細孔 4 を形成した後、収束されたイオンビーム 3 a を触媒原料ガス 6 雰囲気中で細孔 4 に照射すれば、イオンビーム 3 によって微小に形成された細孔 4 の径を大きくすることなく、細孔 4 の底部に触媒物質 7 を容易にかつ効率的に沈殿させることができる。

次いで、例えば熱分解法等の方法によって、図 1 F に示すように、細孔 4 内に、例えば Ni 微粒子からなる触媒物質 7 から、カーボンナノチューブ等の微小構造体 8 を成長させることができる。即ち、細孔 4 内にカーボンナノチューブ等の微小構造体 8 が充填された状態で得ることができる。なお、得られたカーボンナノチューブ 8 は細孔 4 の形状に従って構造が決まっており、例えば直線状の多層チューブを基体 1 に対して垂直方向に高い配向性を持った状態で合成することができる。

本発明に基づく製造方法によれば、型材 5 となる基体 1 に対して収束された前記エネルギービームとしての例えばイオンビーム 3 を照射して細孔 4 を形成する工程を有するので、即ち、イオンビーム 3 による物理的な加工によって細孔 4 を形成するので、基体 1 の材質を任意に選ぶことができる。また、化学的な前処理工程等を省くことが可能であり、より簡便に型材 5 を得ることができる。

また、イオンビーム 3 による物理的な加工のため、化学的な研削手法と異なり電解液等からの不純物混入の恐れがなく、不純物濃度の低い細

孔 4 を形成することが可能となる。

また、例えばイオンビーム 3 の装置の設定条件を適宜制御することにより、細孔 4、並びに微小構造体 8 の直径及び長さを容易に制御することが可能となる。

- 5 また、例えばイオンビーム 3 の装置の高い位置分解能により、特定の箇所に細孔 4 を作製することが可能となるため、基体 1 上に任意の配列パターンを有する細孔 4 を容易に作製することができ、微小構造体 8 の高集積化も容易となる。

- さらに、型材 5 となる基体 1 に対して収束された前記エネルギービームとしての例えばイオンビーム 3 を照射して細孔 4 を形成する工程と、
10 細孔 4 内に微小構造体 8 を成長させる工程とを有するので、得られる微小構造体 8 の壁面構造は結晶性が高い。

- 従って、本発明に基づく微小構造体 8 の製造方法、及び型材 5 の製造方法は、例えばナノスケールの微小構造体 8 の高品質合成及びそのアセンブリに大変有効な技術であり、フィールドエミッションディスプレイ
15 や高密度メモリ装置を始めとしたエレクトロニクスデバイスへの応用が可能である。

- 図 5 及び図 6 は、前記細孔内に充填された状態で得られた前記カーボンナノチューブ等の前記微小構造体を、その充填されたままの状態
20 で例えば電子放出源に適用し、フィールドエミッションディスプレイとして応用したときの、概略図である。

- 即ち、図 5 に示すように、電子放出源 9 は、例えばガラス材よりなる下部基板 10 の表面上に帯状の複数本のカソード電極ライン 11 が形成され、これらのカソード電極ライン 11 の上に絶縁層 12 が成膜されて
25 いて、更にその上に各カソード電極ライン 11 と交差して帯状に複数本のゲート電極ライン 13 が形成され、カソード電極ライン 11 とゲート

電極ライン 1 3 とでマトリクス構造を構成している。各カソード電極ライン 1 1 及び各ゲート電極ライン 1 3 は制御手段 1 4 にそれぞれ接続されて駆動制御される。

5 カソード電極ライン 1 1 とゲート電極ライン 1 3 との各交差領域においては、ゲート電極ライン 1 3 及び絶縁層 1 2 を貫通し、更にカソード電極ライン 1 1 の厚さの中途の深さまで、多数の略円形の微細孔 1 5 が形成されている。

この微細孔 1 5 の底面には、上記に説明した図 1 のようにして作製したカーボンナノチューブ等の微小構造体 8 が配設されている。なお、この場合において、微小構造体 8 は、細孔 4 内に充填されたままの状態で電子放出源 9 に適用されてよい。また、電子放出源 9 に用いる場合は、
10 基体 1 の材質としては、不導体のものを用いることが好ましく、例えばアルミナ等を挙げることができる。微小構造体 8 の表面は、カソード電極ライン 1 1 の表面よりも 1 0 0 n m だけ下部基板 1 0 側に位置している。
15

また、微細孔 1 5 のうち、カソード電極ライン 1 1 の表面より下位の微細孔部分 1 5 a は、その側壁が平面方向に除去され、絶縁層 1 2 を貫通した微細孔部分 1 5 b を包含するようになっており、例えば、前者の径は後者の径よりも 1 5 % 大きくなっている。

20 そして、この電子放出源 9 を用いたディスプレイ装置は、図 6 に示すように、画面を構成するように上述した電子放出源 9 を多数配置した下部基板 1 0 と、この下部基板 1 0 に対し電子放出方向に所定の間隔をもって配置されたアノード側の上部基板 2 8 とが設けられ、この上部基板 2 8 において電子放出源 9 と対向する位置に、カソード電極ライン 1 1
25 と平行な帯状の蛍光体が塗布された蛍光面 2 9 が形成され、また、電子放出源 9 と蛍光面 2 9 との間は真空中に保たれた構成になっている。

このディスプレイ装置 20 の動作について述べる。制御手段 14 により所定のカソード電極ライン 11 とゲート電極ライン 13 を選択し、これらの間に所定の電圧を印加することにより、カソード電極ライン 11 とゲート電極ライン 13 との交差領域、即ち、画素領域内の微小構造体 5 (例えばカーボンナノチューブ) 8 とゲート部 13 a との間に所定の電界が生じ、微細孔 15 内の微小構造体 8 からトンネル効果によって電子が放出される。

即ち、画像を構成する所定の画素領域の電子放出源 9 について、その電子放出源 9 と一致する交差領域を有するカソード電極ライン 11 とゲート電極ライン 13 とを制御手段 14 によって選択し、所定の電圧を印加する。これにより、この電子放出源 9 は励起し、その電子放出源 9 の微細孔 15 内の微小構造体 8 からは電子が放出され、更にカソード電極ライン 11 とアノードである上部基板 28 との間に印加された電圧によって電子は加速され、蛍光面 29 の蛍光体と衝突して可視光を放出し、15 画像を形成するものである。

上述した電子放出源 9 の構成によると、ゲート電極ライン 13、絶縁層 12 及びカソード電極ライン 11 の厚さ方向の一部を貫通して形成された多数の微細孔 15 の中に、カーボンナノチューブ等の微小構造体 8 からなる冷陰極が形成されているので、低電圧駆動が可能となる。

20 そして、カソード電極ライン 11 の微細孔 15 a の面積がゲート電極ライン 13 にあけられた微細孔 15 b の面積より大きいので、電界放出した電子は効率良くアノードに到達し、また、ゲート電極ライン 13 とカソード電極ライン 11 の短絡が生じなくなる。

また、電子放出源 9 の構造が単純であるため、大型の極薄型ディスプレイ装置を構成することができる。

ここで、上記に、前記細孔内に前記微小構造体としての前記カーボン

ノチューブが充填された状態を得、この充填されたままの状態の前記電子放出源として用い、ディスプレイ装置に適用する例を説明したが、これに代えて、図8に示すように、前記細孔内に前記微小構造体としての例えば前記カーボンナノチューブが充填された状態を得、さらに前記細孔から前記カーボンナノチューブを取り出してもよい。この場合、前記細孔を有する前記型材をエッチング等の方法によって除去すればよい。そして、例えば得られた前記カーボンナノチューブを酸化することによってp型半導体として用いることが可能である。

或いは、本発明に基づく製造方法において、前記触媒物質として磁性体金属を用い、前記微小構造体としての前記カーボンナノチューブを作製し、得られた磁性体金属が内包された状態の前記カーボンナノチューブを用いて磁気ランダムアクセスメモリを構成することも可能である。この場合は、前記磁性体金属を前記触媒物質として用いるのに代えて、前記カーボンナノチューブを作製した後、後工程で前記磁性体金属をカーボンナノチューブ内部に沈殿させてもよい。

本発明に基づく製造方法は、前記イオンビーム等の前記エネルギービームによって前記細孔を形成するので、従来の陽極酸化によって細孔を形成する場合は材料に限定があったのに対し、前記基体の材質を任意に選ぶことができる。特に、熱伝導性がよく、軟らかい材質を用いることがより好ましい。

また、前記イオンビーム等の前記エネルギービームによって前記細孔を形成する際に、ステンシルマスク等のマスクを用いても構わない。

また、前記触媒物質を前記細孔の底部に付着する方法として、収束された前記イオンビーム等の前記エネルギービームを触媒原料ガス雰囲気中で前記細孔に照射する例を説明したが、これに代えて例えば、前記細孔を形成した後、電気化学的に前記細孔の底部に前記触媒物質を沈殿さ

せることも可能である。

さらに、前記微小構造体として前記金属ナノワイヤーを成長させる場合には、前記触媒物質を特に必要としない。

【実施例】

- 5 以下、本発明に基づく製造方法の実施例について説明する。

実施例 1

高純度アルミニウムシート(99.999%)を5mm角に切り出し、アセトンで脱脂し、エタノール溶液で洗浄した。このアルミニウム片を導電性ペーストで固定し、真空中($\sim 10^{-5}$ Pa)で30分放置した。

- 10 次に、日立製FB2000を用い、加速電圧30kV、ビーム電流15pAのGa⁺ビームを設定加工範囲が10nmとなるようにレンズ集光させた。なお、用いるイオンビームはガリウムに限らず、陽イオンとなるものであればよい。そして、電子顕微鏡で監察しながら、イオンビームの照射位置を誤差が±5nmで制御し、直径10nm、深さ2μm
15 の細孔を20nm間隔でアルミニウム基板上に約0.008μm³/s作製した。これにより、細孔密度を 1.25×10^{11} pores/cm²まで高めることができた。

なお、陽極酸化アルミナ細孔では 1.1×10^{10} pores/cm²程度である(Ung Sang Suh, Applied Physics letters 75 2047 (1999))。

- 20 次に、装置中に前記触媒原料ガスとしてのNi(CO)₄ガスを供給しながら、上記と同条件(加速電圧、照射位置)でイオンビームを10秒間照射した。そして、この基板の断面を電子顕微鏡で観察することにより、各細孔の底部にNi微粒子が沈殿していることを確認した。また、Ni粒子はH₂10%とAr90%の混合ガス中に500℃で1時間さ
25 らすことにより還元した。

そして、C₂H₂10%、H₂20%を混合したArキャリアガス中で、

カーボンナノチューブを熱分解法により成長させた。

上記に得られたカーボンナノチューブは細孔形状に従って構造が決まっており、直径10 nmの直線状の多層チューブが基板に対して垂直方向に高い配向性を持って合成されたことを走査型及び透過型電子顕微鏡
5 で確認した。

また、触媒粒子をイオンビームの照射（FIB法）により直接的に沈殿させることにより、化学的な沈殿法と比較して正孔径を10 nm以下に止めることが可能となった。即ち、前記細孔の底部に前記触媒物質を付着させるのに際し、前記細孔の径を大きくすることなく、効率的に行
10 うことができた。

実施例 2

高純度アルミニウムシート（99.999%）を5 mm角に切り出し、アセトンで脱脂し、エタノール溶液で洗浄した。このアルミニウム片を導電性ペーストで固定し、真空中（ $\sim 10^{-5}$ Pa）で30分放置した。

15 次に、日立製FB2000を用い、加速電圧30 kV、ビーム電流15 pAのGa⁺ビームを設定加工範囲が20 nmとなるようにレンズ集光させた。ここで、用いるイオンビームはガリウムに限らず、陽イオンとなるものであればいずれのものも使用可能である。

そして、電子顕微鏡で監察しながら、イオンビームの照射位置を誤差
20 が±5 nmで制御し、直径20 nm、深さ2 μmの細孔を100 nm間隔でアルミニウム基板上に約0.008 μm³/s作製した。これにより、細孔密度を 1.25×10^{11} pores/cm²まで高めることができた。

次に、CoSO₄・7H₂O溶液中で18 Vの交流電圧を1分間加え、生成された細孔底部にCo微粒子触媒を電気化学的に沈殿させた。なお、
25 Co粒子はH₂10%とAr90%の混合ガス中に500℃で1時間さらすことにより還元した。

そして、 C_2H_2 10%、 H_2 20%を混合したArキャリアガス中で、カーボンナノチューブを熱分解法により成長させた。

上記に得られたカーボンナノチューブは細孔形状に従って構造が決まっており、直径20nmの直線状の多層チューブが、基板に対して垂直
5 方向に高い配向性を持って合成されたことを走査型及び透過型電子顕微鏡で確認した。

実施例 3

本実施例は、メモリ装置として適用可能な前記微小構造体を得るための本発明に基づく製造方法の一例の説明である。

10 まず、高純度アルミニウムシート(99.999%)を5mm角に切り出し、アセトンで脱脂し、エタノール溶液で洗浄した。このアルミニウム片を導電性ペーストで固定し、真空中($\sim 10^{-5}$ Pa)で30分放置した。

次に、日立製FB2000を用い、加速電圧30kV、ビーム電流1
15 5pAのGa⁺ビームを設定加工範囲が10nmとなるようにレンズ集光させた。なお、用いるイオンビームはガリウムに限らず、陽イオンとなるものであればよい。そして、電子顕微鏡で監察しながら、イオンビームの照射位置を誤差が ± 5 nmで制御し、直径10nm、深さ2 μ mの細孔を20nm間隔でアルミニウム基板上に約0.008 μ m³/s作
20 製した。これにより、細孔密度を 1.25×10^{11} pores/cm²まで高めることができた。なお、この細孔を有するアルミニウム基板の概略断面図を図8Aに示す。

次に、このアルミニウム基板をCoSO₄·7H₂O溶液中に沈殿させ、18Vの交流電圧を1分間加えた。これにより、基板の細孔の底部に、
25 Co触媒を電気化学的に沈殿することができた。表面のCo粒子は、基板をH₂ 10%、Ar 90%の混合ガスに500℃で1時間さらすことに

よって還元しておいた。なお、このC o触媒は、前記微小構造体としてのカーボンナノチューブ生成用の前記触媒物質であると同時に、磁気メモリ素子の磁性層（固定層）となる。

次に、C₂H₂ 10%、H₂ 20%をArキャリアガスに含有させて供給し、基板の細孔内に、カーボンナノチューブを熱分解法により成長させた。

余分に成長したカーボンナノチューブは、基板ごとアセトン溶液中で40kHzの超音波処理を行うことにより裁断した。これにより、長さが一様に揃い、軸方向に配向したカーボンナノチューブが得られた。

次に、鉄イオン及び還元剤としての次亜リン酸塩を含んだ酸浴槽に、上記で得られたカーボンナノチューブをアルミニウム基板ごと浸し、無電解メッキ法を用いて、金属色が表れるまで純鉄をカーボンナノチューブ内に詰めていった。これにより、個々のカーボンナノチューブが、スピン注入型磁気メモリ素子の基本構造を持ったことになる。

即ち、前記微小構造体は、固定層として硬磁性体であるC o層、スピン伝導層として中空のカーボンナノチューブ及び自由層としてFe層からなる磁性体内包カーボンナノチューブである。

この磁性体内包カーボンナノチューブの両端に、電極及び引出し用配線として、より径の細いナノチューブをアトムマニピュレーション法により接合させた。

ここで、アルミニウム基板の細孔にカーボンナノチューブが生成された段階で、このカーボンナノチューブの両端は開口していた。従って、上記した前記カーボンナノチューブに前記磁性体金属を内包させること及び配線の接合は容易であった。

さらに、この磁性体内包カーボンナノチューブをアルミナ基板ごと、SiO₂からなる絶縁性基板の上に載置し、0.1MのNaOHに70℃

で3時間浸すことにより、アルミニウム基板を分解除去した。このとき、磁性体内包ナノチューブ及び電極や配線となるチューブの束構造が、絶縁性基板の上に残存した。

次いで、引出し配線に、信号配線をボンディングし、これを2次元格子状配線としてアドレスをとった。最後に、絶縁性基板をCuヒートシンクに固着させ、図8Bに示すような磁気ランダムアクセスメモリ装置を作製することができた。

本発明に基づく製造方法によれば、型材となる前記基体としてのアルミニウム基板に対して収束されたイオンビームを照射して前記細孔を形成するため、不純物濃度の低い前記細孔を形成することができ、前記細孔、並びに前記微小構造体としてのカーボンナノチューブの直径及び長さを容易に制御することができた。

また、前記アルミニウム基板上に任意の配列パターンを有する前記細孔を容易に作製することができ、前記カーボンナノチューブの高集積化も容易となった。

さらに、前記型材となる前記基体に対して収束された前記エネルギービームを照射して前記細孔を形成する工程と、前記細孔内に微小構造体を成長させる工程とを有するので、得られる前記微小構造体の壁面構造は結晶性が高い。

従って、本発明の製造方法は、例えばカーボンナノチューブの高品質合成及びそのアセンブリに大変有効な技術であり、高密度メモリ装置等のエレクトロニクスデバイスへの応用が可能であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、型材となる前記基体に対して収束された前記エネルギービームを照射して前記細孔を形成する工程を有するので、従来の陽

極酸化によって細孔を形成する場合は材料に限定があったのに対し、前記基体の材質を任意に選ぶことができる。また、化学的な前処理工程等を省くことが可能であり、より簡便に前記型材を得ることができる。

また、前記エネルギービームによって前記細孔を形成するため、化学的な研削手法と異なり電解液等からの不純物混入の恐れがなく、不純物濃度の低い前記細孔を形成することが可能となる。

また、例えば前記エネルギービームの装置の設定条件を適宜制御することにより、前記細孔、並びに前記微小構造体の直径及び長さを容易に制御することが可能となる。

10 また、例えば前記エネルギービームの装置の高い位置分解能により、特定の箇所に前記細孔を作製することが可能となるため、前記基体上に任意の配列パターンを有する前記細孔を容易に作製することができ、前記微小構造体の高集積化も容易となる。

さらに、前記型材となる前記基体に対して収束された前記エネルギービームを照射して前記細孔を形成する工程と、前記細孔内に微小構造体を成長させる工程とを有するので、得られる前記微小構造体の壁面構造は結晶性が高い。

従って、本発明の微小構造体の製造方法、及び型材の製造方法は、例えばナノスケールの前記微小構造体の高品質合成及びそのアセンブリに
20 大変有効な技術であり、フィールドエミッションディスプレイや高密度メモリ装置を始めとしたエレクトロニクスデバイスへの応用が可能である。

請求の範囲

1. 型材となる基体に対して収束されたエネルギービームを照射して細孔を形成する工程と、前記細孔内に微小構造体を成長させる工程とを有する、微小構造体の製造方法。
2. 前記エネルギービームとして、イオンビーム、電子線又はレーザー光を用いる、請求項1に記載した微小構造体の製造方法。
3. 前記イオンビームとして、 Ga^+ 、 Si^+ 、 Si^{++} 、 Be^+ 、 Be^{++} 、 Au^+ 、 Au^{++} 等の金属イオン、或いは H^+ 、 He^+ 等の気体イオンを用いる、請求項2に記載した微小構造体の製造方法。
4. 前記細孔の直径が100nm以下である、請求項1に記載した微小構造体の製造方法。
5. 前記イオンビームの照射位置を±5nm以下の誤差で制御する、請求項2に記載した微小構造体の製造方法。
6. 前記細孔を100nmの間隔でありかつ任意の配列パターンに形成する、請求項5に記載した微小構造体の製造方法。
7. 前記微小構造体を気相、液相若しくは固相で成長させる、請求項1に記載した微小構造体の製造方法。
8. 前記細孔を形成した後、前記細孔の底部に触媒物質を付着させ、この触媒物質から前記微小構造体を成長させる、請求項1に記載した微小構造体の製造方法。
9. 前記細孔を形成した後、収束された前記エネルギービームを触媒原料ガス雰囲気中で前記細孔に照射して、前記細孔の底部に前記触媒物質を沈殿させる、請求項8に記載した微小構造体の製造方法。
10. 前記触媒原料ガスとして、鉄、ニッケル、コバルト、タングステン、モリブデン、金等の金属ガスを用いる、請求項9に記載した微小構

造体の製造方法。

- 1 1. 前記金属ガスとして、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 WF_6 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Au}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$ を用いる、請求項 10 に記載した微小構造体の製造方法。
- 5 1 2. 前記細孔を形成した後、電気化学的に前記細孔の底部に前記触媒物質を沈殿させる、請求項 8 に記載した微小構造体の製造方法。
- 1 3. 前記微小構造体として 1 次元微小構造体を成長させる、請求項 1 に記載した微小構造体の製造方法。
- 1 4. 前記 1 次元構造体としてカーボンナノチューブ、金属ナノワイヤ
- 10 ーを成長させる、請求項 1 3 に記載した微小構造体の製造方法。
- 1 5. 前記細孔内に前記微小構造体が充填された状態で得る、請求項 1 に記載した微小構造体の製造方法。
- 1 6. 前記細孔内に前記微小構造体が充填された状態で得、さらに前記細孔から前記微小構造体を取り出す、請求項 1 に記載した微小構造体の
- 15 製造方法。
- 1 7. 型材となる基体に対して収束されたエネルギービームを照射して細孔を形成する工程を有する、型材の製造方法。
- 1 8. 前記エネルギービームとして、イオンビーム、電子線又はレーザー光を用いる、請求項 1 7 に記載した型材の製造方法。
- 20 1 9. 前記イオンビームとして、 Ga^+ 、 Si^+ 、 Si^{++} 、 Be^+ 、 Be^{++} 、 Au^+ 、 Au^{++} 等の金属イオン、或いは H^+ 、 He^+ 等の気体イオンが用いられている、請求項 1 8 に記載した型材の製造方法。
- 2 0. 前記細孔の直径が 100 nm 以下である、請求項 1 7 に記載した型材の製造方法。
- 25 2 1. 前記イオンビームの照射位置を ± 5 nm 以下の誤差で制御する、請求項 1 8 に記載した型材の製造方法。

22. 前記細孔を100nmの間隔でありかつ任意の配列パターンに形成する、請求項21に記載した型材の製造方法。

1/8

Fig.1A

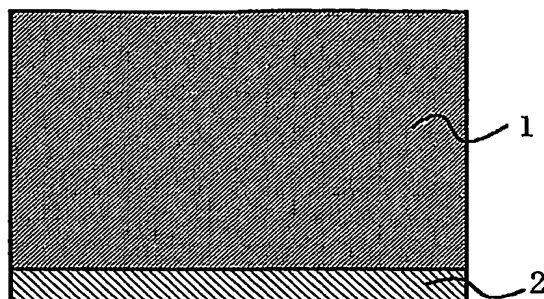


Fig.1B

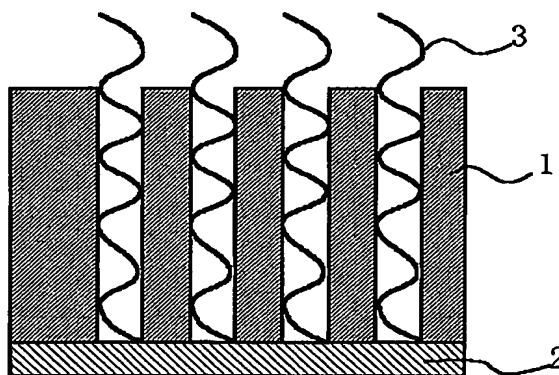
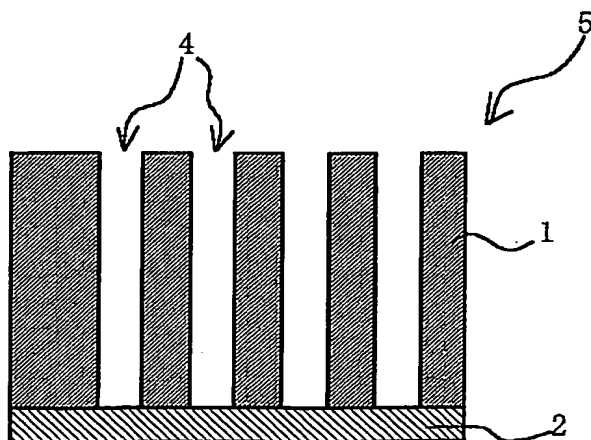


Fig.1C



2/8

Fig.1D

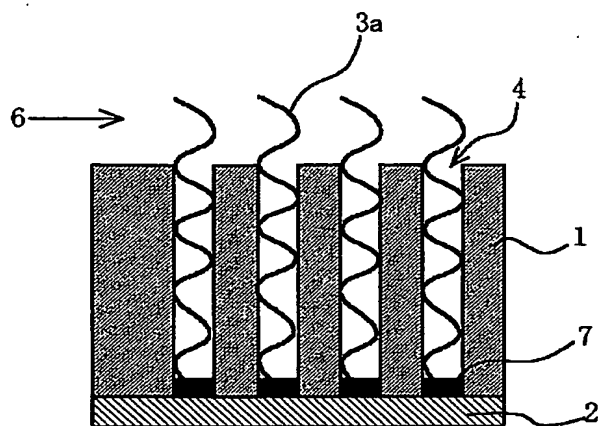


Fig.1E

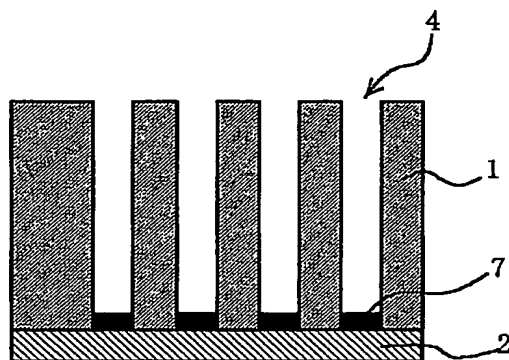
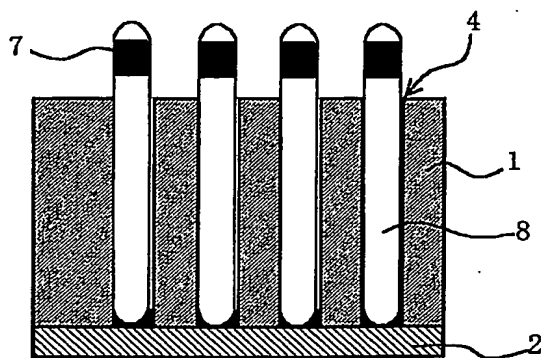


Fig.1F



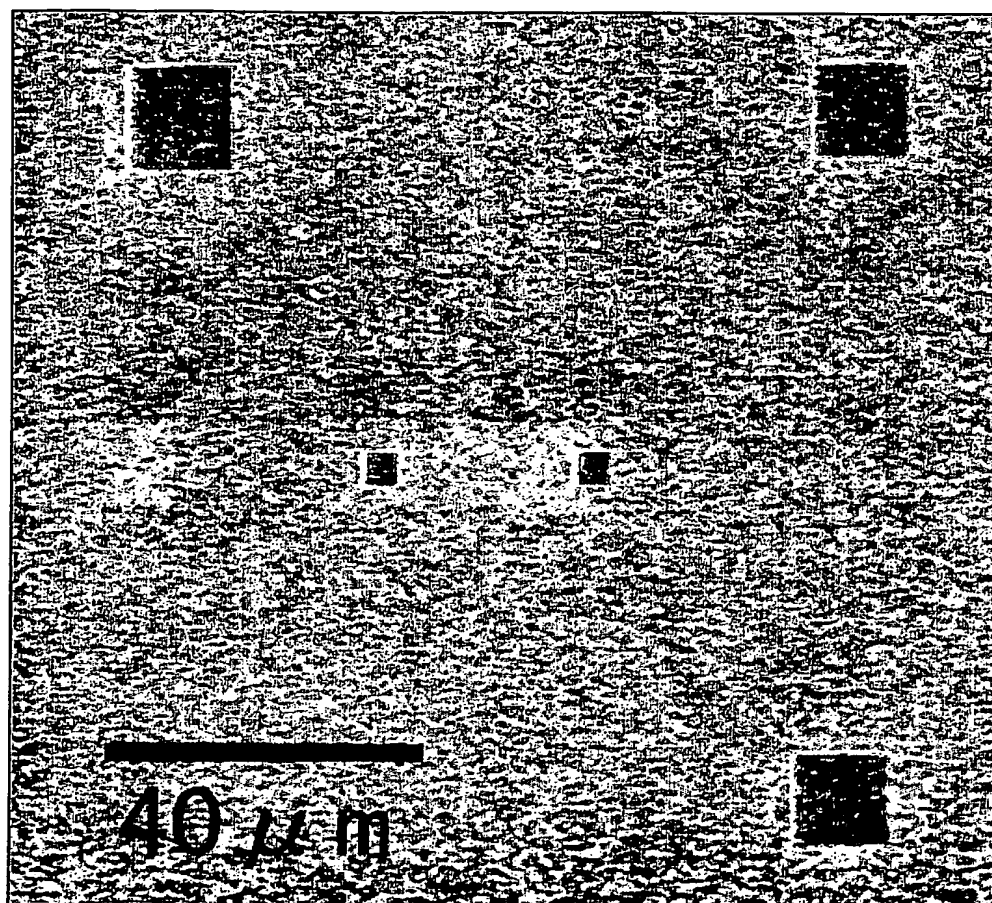


Fig.2

差替え用紙(規則26)

Fig.3A

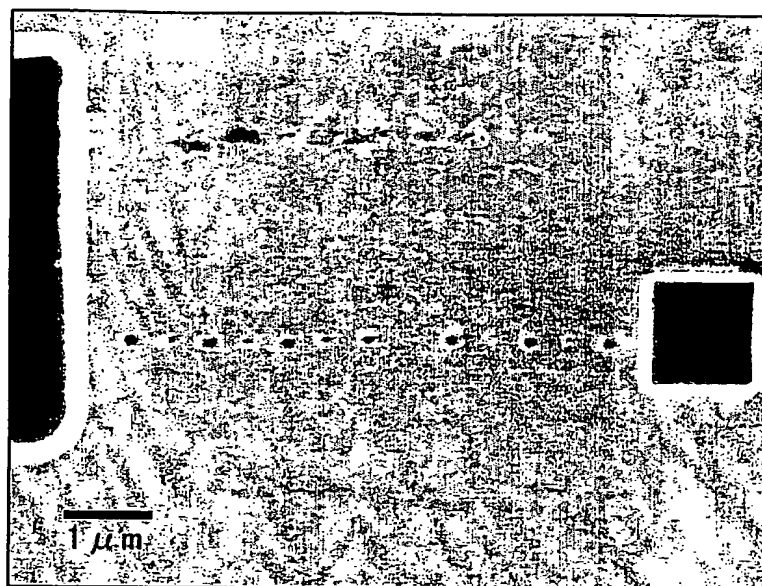


Fig.3B

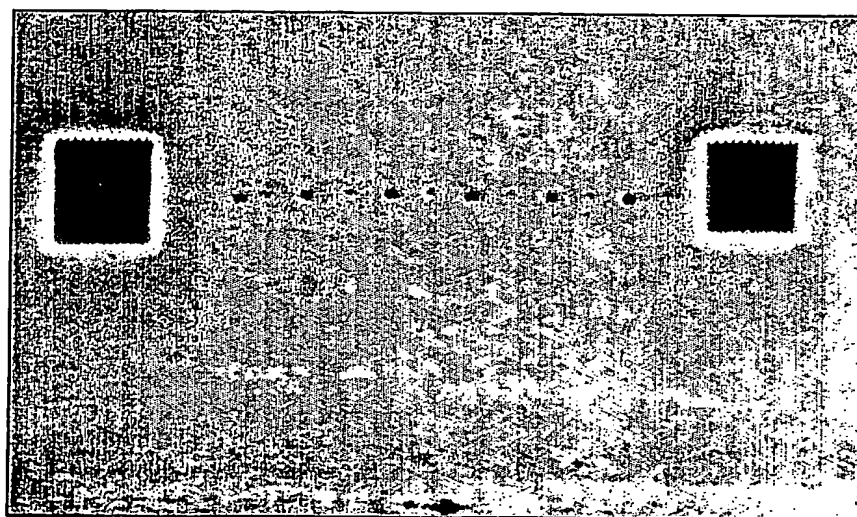


Fig.4A

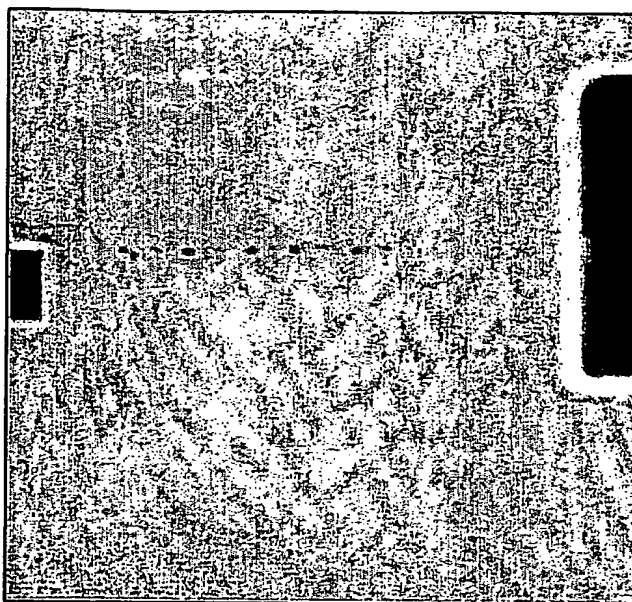
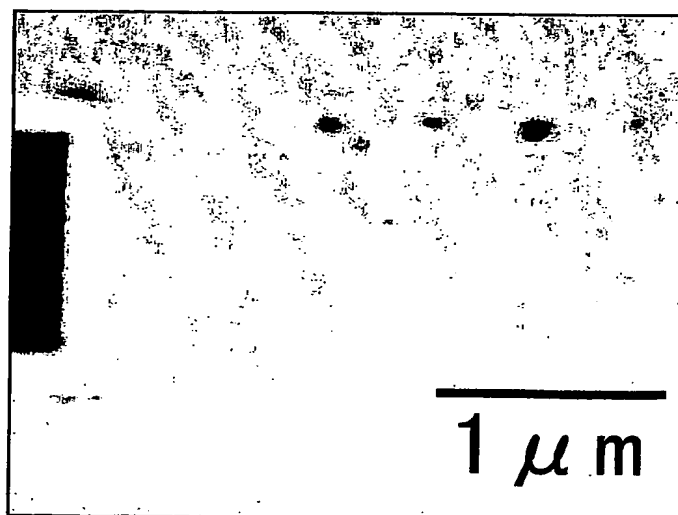


Fig.4B



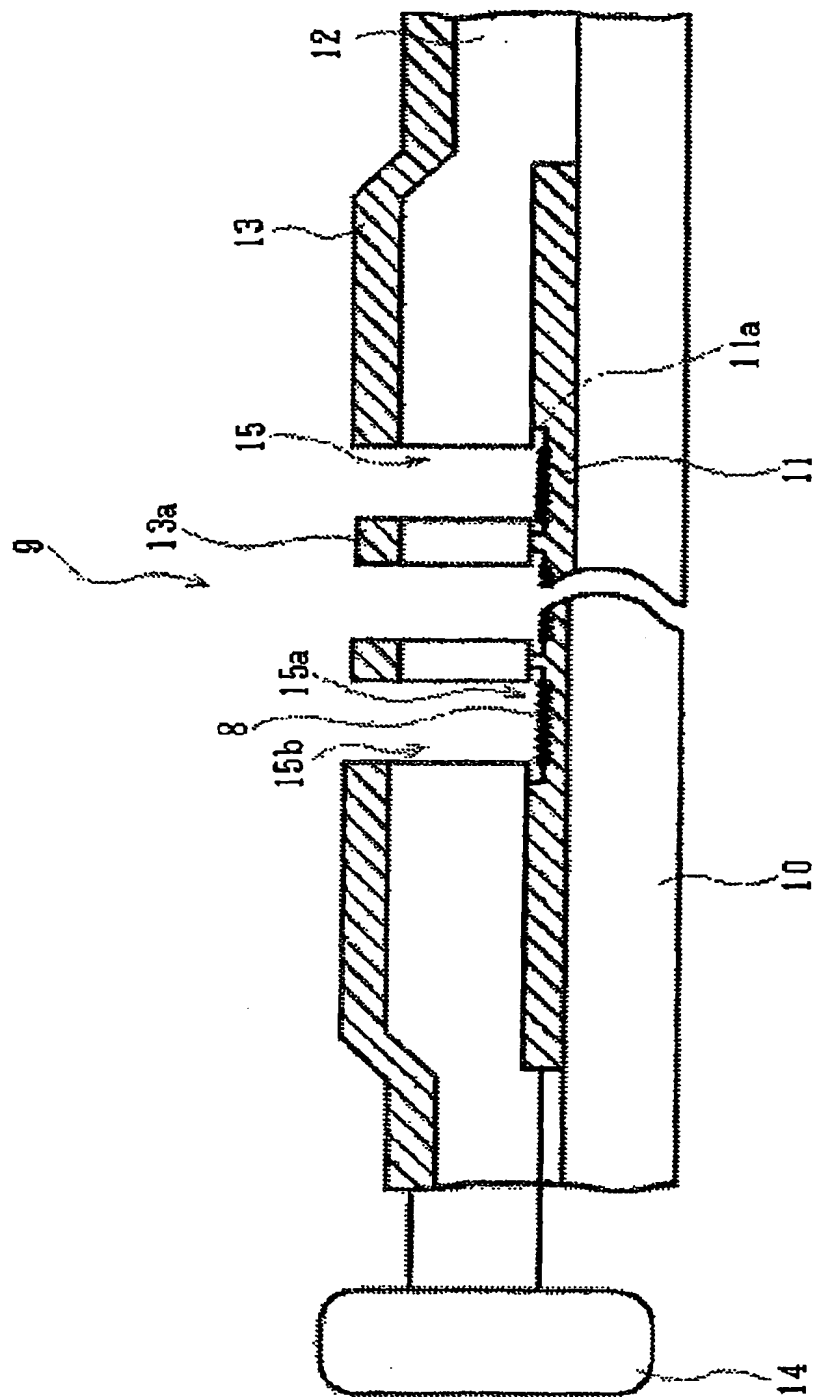


Fig.5

7/8

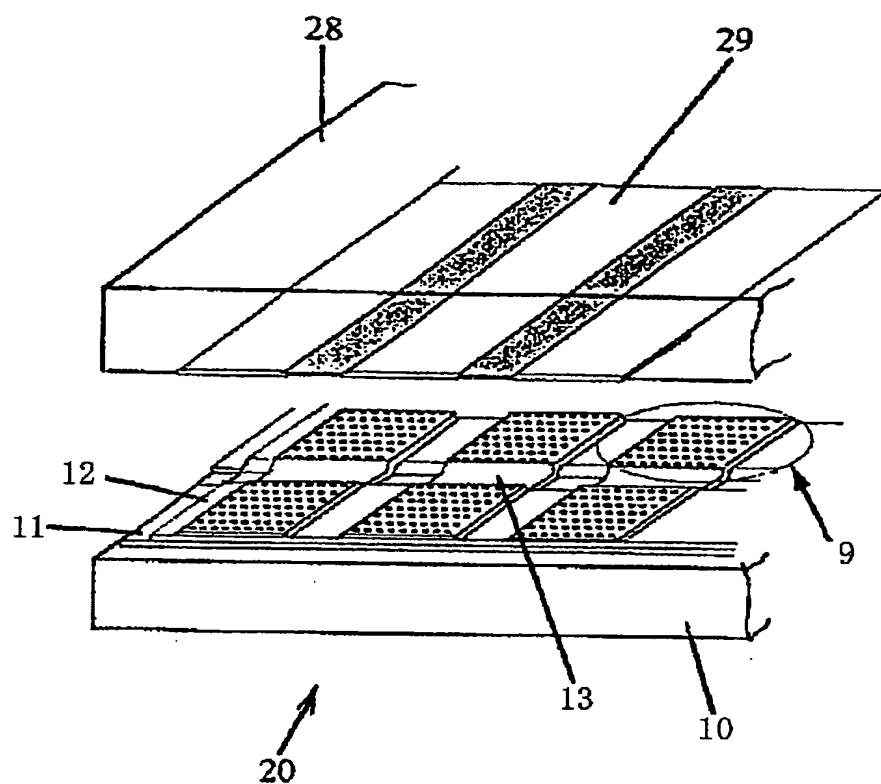


Fig.6



Fig.7

8/8

Fig.8A

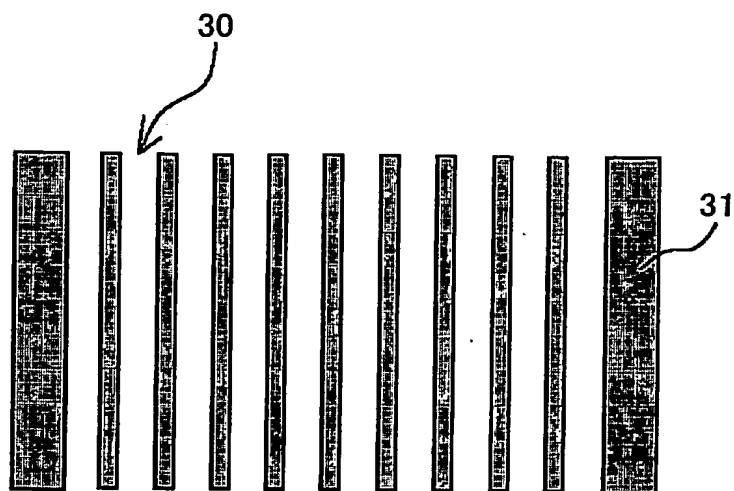
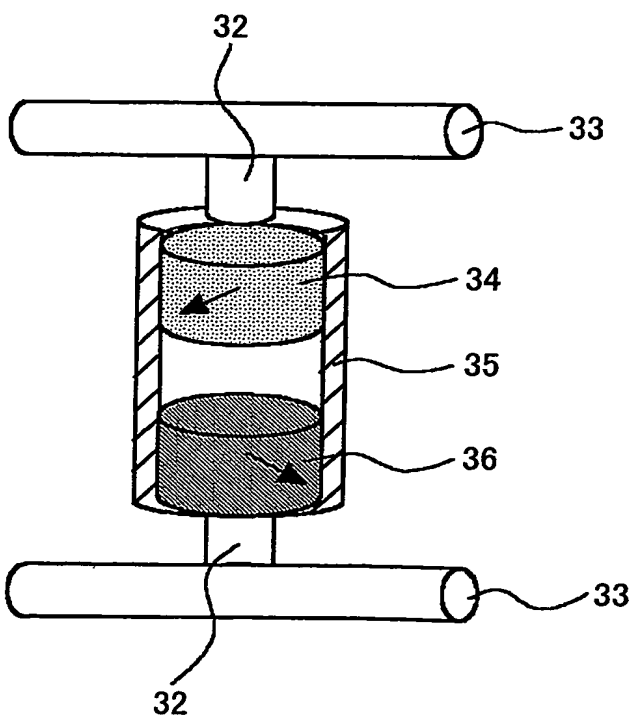


Fig.8B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B82B3/00, C01B31/02, C23C16/44, 16/48, B01J37/02, 37/03, 37/34, 23/74, H01J9/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B82B1/00-3/00, C01B31/02, B01J37/02, 37/03, 37/34, H01J9/02, H01J37/31, 37/317

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 00/19494 A1 (XIDEX CORP.), 06 April, 2000 (06.04.00), the whole document (especially page 6, line 24 to page 7, line 14; page 13, line 24 to page 14, line 14; page 20, lines 5 to 9) & JP 2002-256354 A & US 6146227 A & EP 1135792 A	1-8, 12-22 9-11
X Y	JP 05-205615 A (Mitsubishi Electric Corp.), 13 August, 1993 (13.08.93), Full text (Family: none)	1-7, 13-15, 17-22 9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February, 2004 (24.02.04)

Date of mailing of the international search report
09 March, 2004 (09.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14978

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-146632 A (Japan Atomic Energy Research Institute), 21 May, 2003 (21.05.03), Full text (Family: none)	1-7, 13-16, 17-22
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, Vol.18 No.6, pages 3181 to 3184, MATSUI S. et al., "Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition", 2000, the whole document	1-22

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/14978

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 B82B3/00, C01B31/02, C23C16/44, 16/48,
B01J37/02, 37/03, 37/34, 23/74, H01J9/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 B82B1/00-3/00, C01B31/02,
B01J37/02, 37/03, 37/34, H01J9/02,
H01J37/31, 37/317

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/19494 A1(XIDEX CORPORATION), 2000. 04. 06, the whole document(especially p.6 line24-p.7 line14, p.13 l ine24-p.14 line14, p.20 lines5-9), & JP 2002-526354 A & US 6146227 A & EP 1135792 A	1-8, 12-22
Y		9-11
X	JP 05-205615 A(三菱電機株式会社), 1993. 08. 13, 全文, (ファミリーなし)	1-7, 13-15, 17 -22
Y		9-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 02. 2004

国際調査報告の発送日

09. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JPO)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 秀樹

2M

3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2003-146632 A(日本原子力研究所), 2003. 05. 21, 全文, (ファミリーなし)	1-7, 13-16, 17 -22
A	JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, Vol. 18, No. 6, p. 3181-3184, Matsui S et.al., "Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapo r deposition", 2000, the whole document	1-22